

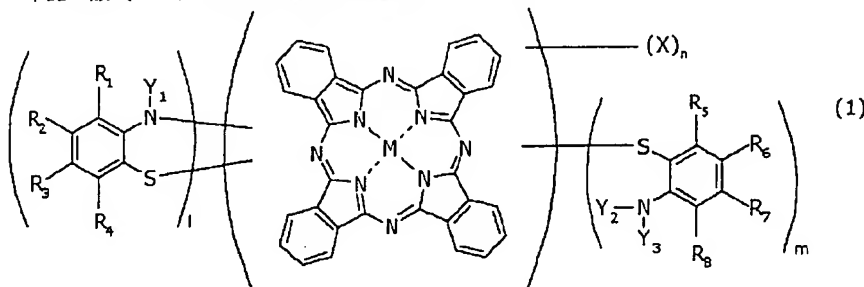
$$\left(\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2 - C_6H_3 - S - Y_1 \\ | \\ R_3 \end{array} \right)_l \quad \left(\text{Porphyrin-like macrocycle with central metal } M \right) \quad (X)_n \quad \left(\begin{array}{c} R_5 \\ | \\ S - C_6H_3 - N(Y_2)(Y_3) \\ | \\ R_6 \end{array} \right)_m \quad (1)$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される電子写真用*

*トナー用近赤外線吸収剤。

【化1】



(式中、Xは各々独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいアルキルアミノ基、置換されていてもよいアリールアミノ基、置換されていてもよいアルキルアリールアミノ基を表し、隣り合うXが二つのヘテロ原子を通じて5員環あるいは6員環を形成しても良い。R₁～R₈は各々独立に水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、あるいは置換されていてもよいアリールオキシ基を表す。Y₁～Y₃は各々独立に水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基、置換されていてもよいアルキルカルボニル基、置換されていてもよいアリールカルボニル基であり、同一窒素上のY₂とY₃が環状のイミドを形成してもよい。但し、各々独立のY₁～Y₃のうちの少なくとも一つは置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基、置換されていてもよいアルキルカルボニル基、置換されていてもよいアリールカルボニル基、あるいは各々独立の同一窒素上のY₂とY₃の少なくとも一組が環状のイミドを形成する。nは0～14の整数を表し、lは1～8の整数を表し、mは0～14の整数を表し、n+2l+m=16である。Mは2個の水素原子、2価の金属原子あるいは3価または4価の置換金属またはオキシ金属を表す。)

【請求項2】 一般式(1)において、Xが各々独立に水素原子あるいはハロゲン原子であり、R₁～R₈は各々独立に水素原子あるいは置換されていてもよいアルキル基であり、各々独立のY₁～Y₃のうち少なくとも3つが置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基、置換されていてもよいアルキルカルボニル基あるいは置換されていてもよいアリールカルボニル基であり、2l+mが6～16である請求項1記載の電子写真用トナー用近赤外線吸収剤。

【請求項3】 Mが、2個の水素原子、Cu、AlC

1、TiO又はVOのいずれかである請求項1または2記載の電子写真用トナー用近赤外線吸収剤。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の電子写真用トナー用近赤外線吸収剤を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項5】 フラッシュ定着電子写真用であることを特徴とする請求項4記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法において、静電潜像を現像するために用いられる電子写真用トナー用近赤外線吸収剤及び該近赤外線吸収剤を含有する電子写真用トナーに関し、さらに詳しくは、フラッシュ定着方式において、特に定着強度の高い定着画像を与える電子写真用トナー用近赤外線吸収剤及び電子写真用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては、光導電性絶縁体を利用し、コロナ放電などにより該光導電性絶縁体上に一様な静電荷を与え、様々な手段によって該光導電性絶縁体上に光像を照射することで静電潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像可視化し、必要に応じて紙等の記録媒体上にトナー画像を転写した後、加圧、加熱、溶剤蒸気、光等の照射等の手段により記録媒体上にトナー画像を定着させて複写物を得る。記録媒体上に転写されたトナー画像は、粉の状態で記録媒体に付着して画像を形成しており、定着前に、例えば指で擦れば該画像は崩れてしまう。記録媒体上のトナー画像を定着させるためには、該トナーを熔融して記録媒体上に固着させることが必要である。その方法としては前記の加圧、加熱、溶剤蒸気、光等の照射等の手段がある。中でも光定着法であるフラッシュ定着は、例えばキセノンフラッシュランプ等の放電管の閃光(800～1000nm)によって定着させる方法で、次のような特徴がある。

【0003】① 非接触定着であるため、現像時の画像の解像度を劣化させない。

② 電源投入後の待ち時間がなく、クイックスタートが可能である。

③ システムダウンにより定着器内に記録媒体が詰まっても発火しない。

④ のりつき紙、ブレプリント紙、厚さの異なる紙等、記録媒体の材質や厚さに関係なく定着可能である。

【0004】このフラッシュ定着法は、キセノンフラッシュランプの放電管の閃光を照射することでトナーは閃光の光エネルギーを吸収し温度が上昇して軟化溶解し、記録媒体に密着、浸透する。閃光照射が終わった後は、温度が下がり固化して定着画像となって定着が終わり、記録媒体上に固定され画像の崩れが解消される。

【0005】このフラッシュ定着方式において、従来のカートナーに含まれる着色剤は可視領域の吸収はあるものの、このようなフラッシュ定着に使用される放電管の近赤外線領域の閃光に対しては吸収が殆どなく、熱エネルギーへの変換効率が悪く、十分な定着が得られない。また、黒色トナーに含まれる着色剤であるカーボンブラック等の黒色色材は近赤外線領域にも吸収能を有しているが、熱エネルギーへの変換効率は充分とは言えず、様々な問題点を有している。

【0006】フラッシュ定着方式におけるトナーの重要な特性の一つは、該トナーがフラッシュ光を効率良く吸収し、光エネルギーを熱エネルギーに変換する必要がある。このような光エネルギーの吸収及び光エネルギー／熱エネルギー変換にかかわる特性を得るために、無機化合物のカーボンブラック等や有機化合物の近赤外線吸収色素等を添加し分散させたトナーが提案されている。

【0007】例えば、特開昭58-102247号公報ではシアニン系色素が、特開昭60-57858号公報では、ベンゼンジチオール系金属錯体色素が、特開平7-191492号公報では、アミニウム系色素が開示さ

＊れている。これら開示の色素は、色素自体の耐熱性が悪く、例えば、結着樹脂と加熱し熔融混練してトナーを作製する際に熱分解してしまい、近赤外線吸収能が低下してしまう、また、光熱変換が不充分である等、様々な問題点を有しており満足できる定着強度には到っていない。また、その他の近赤外線吸収色素での提案もなされてはいるが、色素自体が可視領域にも吸収があるため着色しているものもあり、トナー化した場合、色調がずれてしまい、所望の鮮明な色調の記録が得られない、光熱変換が充分でないため定着強度が悪い等の問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、光エネルギーの吸収、及び、光エネルギー／熱エネルギー変換効率を高め、フラッシュ定着による定着強度を高めた電子写真用トナー用近赤外線吸収剤及び該近赤外線吸収剤を含有する電子写真用トナーを提供することである。

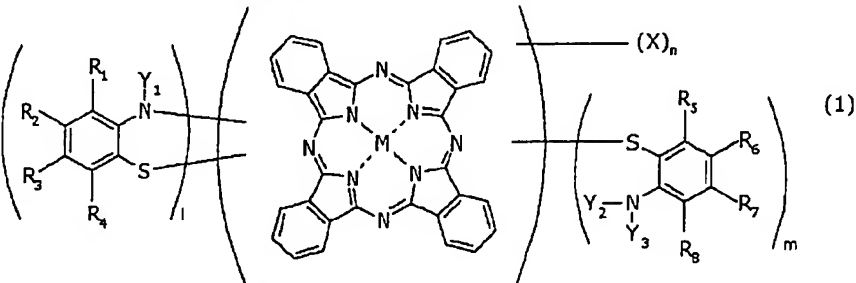
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、電子写真用トナー用近赤外線吸収剤に下記一般式(1)で表される近赤外線吸収剤を用いることで、光エネルギーの吸収及び光エネルギー／熱エネルギー変換効率の優れた特性を有していることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される電子写真用トナー用近赤外線吸収剤に関するものである。更に、本発明は、該近赤外線吸収剤を含有させた電子写真用トナーに関する。

【0011】

【化2】



【0012】(式中、Xは各々独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいアルキルアミノ基、置換されていてもよいアリールアミノ基、置換されていてもよいアルキルアリールアミノ基を表し、隣り合うXが二つのヘテロ原子を通じて5員環あるいは6員環を形成しても良い。R₁～R₈は各々独立に水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、あるいは置

換されていてもよいアリールオキシ基を表す。Y₁～Y₃は各々独立に水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基、置換されていてもよいアルキルカルボニル基、置換されていてもよいアリールカルボニル基であり、同一窒素上のY₂とY₃が環状のイミドを形成してもよい。各々独立のY₁～Y₃のうちの少なくとも一つは置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基、置換されていてもよいアルキルカルボニル基、置換されていてもよい

アリールカルボニル基、あるいは各々独立の同一窒素上の Y_2 と Y_3 の少なくとも一組が環状のイミドを形成する。 n は0~14の整数を表し、 l は1~8の整数を表し、 m は0~14の整数を表し、 $n+2l+m=16$ である。 M は2個の水素原子、2価の金属原子あるいは3価または4価の置換金属またはオキシ金属を表す。)

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真用トナー用近赤外線吸収剤は、前記一般式(1)で表される近赤外線吸収剤である。一般式(1)において、 X で表されるハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。置換されていてもよいアルコキシ基としては特に制限されるわけではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i so- n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i so- n -ブトキシ基、 sec - n -ブトキシ基、 n -ペントキシ基、 i so- n -ペントキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 n -ノニルオキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシエトキシ基、ジエチルアミノエトキシ基、アミノエトキシ基、 n -ブチルアミノエトキシ基、ベンジルアミノエトキシ基、メチルカルボニルアミノエトキシ基、フェニルカルボニルアミノエトキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

【0014】置換されていてもよいアリールオキシ基としては特に制限されるわけではないが、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。

【0015】置換されていてもよいアルキルチオ基としては特に制限されるわけではないが、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、 n -プロピルチオ基、 i so- n -プロピルチオ基、 n -ブチルチオ基、 i so- n -ブチルチオ基、 sec - n -ブチルチオ基、 t -ブチルチオ基、 n -ペンチルチオ基、 i so- n -ペンチルチオ基、 neo -ペンチルチオ基、1, 2-ジメチル- n -プロピルチオ基、 n -ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、 n -ヘプチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、 n -オクチルチオ基、 n -ノニルチオ基、メトキシエチルチオ基、エトキシエチルチオ基、プロポキシエチルチオ基、ブトキシエチルチオ基、アミノエチルチオ基、 n -ブチルアミノエチルチオ基、ベンジルアミノエチルチオ基、メチルカルボニルアミノエチルチオ基、フェニルカルボニルアミノエチルチオ基、メチルスルホニルアミノエチルチオ基、フェニルスルホニルアミノエチルチオ基、ジメチルアミノエチルチオ基、ジエチルアミノエチルチオ基等が挙げら

れる。

【0016】置換されていてもよいアリールチオ基としては特に制限されるわけではないが、例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、4-エチルフェニルチオ基、4-プロピルフェニルチオ基、4- t -ブチルフェニルチオ基、4-メトキシフェニルチオ基、4-エトキシフェニルチオ基、4-アミノフェニルチオ基、4-アルキルアミノフェニルチオ基、4-ジアルキルアミノフェニルチオ基、4-フェニルアミノフェニルチオ基、4-ジフェニルアミノフェニルチオ基、4-ヒドロキシフェニルチオ基、4-クロロフェニルチオ基、4-ブロモフェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、2-エチルフェニルチオ基、2-プロピルフェニルチオ基、2- t -ブチルフェニルチオ基、2-メトキシフェニルチオ基、2-エトキシフェニルチオ基、2-アミノフェニルチオ基、2-アルキルアミノフェニルチオ基、2-ジアルキルアミノフェニルチオ基、2-フェニルアミノフェニルチオ基、2-ジフェニルアミノフェニルチオ基、2-ヒドロキシフェニルチオ基、4-ジメチルアミノフェニルチオ基、4-メチルアミノフェニルチオ基、4-メチルカルボニルアミノフェニルチオ基、4-フェニルカルボニルアミノフェニルチオ基、4-メチルスルホニルアミノフェニルチオ基、4-フェニルスルホニルアミノフェニルチオ基等が挙げられる。

【0017】置換されていてもよいアルキルアミノ基としては特に制限されるわけではないが、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、 n -プロピルアミノ基、 i so- n -プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、ベンジルアミノ基等が挙げられる。

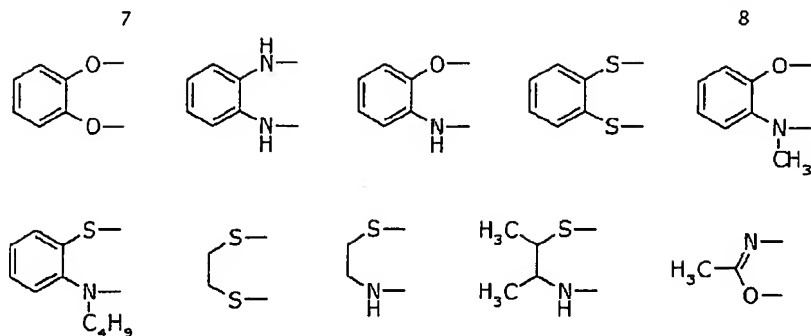
【0018】置換されていてもよいアリールアミノ基の例としては特に制限されるわけではないが、例えば、フェニルアミノ基、4-メチルフェニルアミノ基、4-メトキシフェニルアミノ基、ヒドロキシフェニルアミノ基、ナフチルアミノ基等が挙げられる。

【0019】置換されていてもよいアルキルアリールアミノ基の例としては特に制限されるわけではないが、例えば、フェニルメチルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルプロピルアミノ基等が挙げられる。

【0020】また隣り合う X が二つのヘテロ原子を介して5員環あるいは6員環を形成してもよい置換基としては下記の置換基等が挙げられる。

【0021】

【化3】



【0022】前記式(1)中、 $R_1 \sim R_6$ で表される置換されていてもよいアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、ベンジル基等が挙げられる。

【0023】置換されていてもよいアリール基の例としては、フェニル基、2-メルカプトフェニル基、3-メルカプトフェニル基、4-メルカプトフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0024】置換されていてもよいアルコキシ基の例としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*iso*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、*iso*-ペントキシ基、ベンジロキシ基等があげられる。

【0025】置換されていてもよいアリールオキシ基の例としてはフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。

【0026】前記式(1)中、 $Y_1 \sim Y_7$ で表される置換されていてもよいアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、1,3-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルブチル基、*n*-ヘブチル基、1,4-ジメチルペンチル基、1-エチル-3-メチルブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基、ベンジル基、*sec*-フェニルエチル基、2-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、2-フェニルエチル基、3-ジメチルアミノプロピル基、2-ジメチルアミノエチル基、2-ジイソプロピルアミノエチル基、2-ジエチルアミノエチル基、2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフ

ルオロメチル)エチル基、2-(1-ビベリジニル)エチル基、3-(1-ビベリジニル)プロピル基、3-(4-モルフォリニル)プロピル基、3-(4-モルフォリニル)エチル基、2-(1-ピロリジニル)エチル基、2-ピリジルメチル基、フルフリル基等が挙げられる。

【0027】置換されていてもよいアリール基の例としては、フェニル基、2-メルカプトフェニル基、3-メルカプトフェニル基、4-メルカプトフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0028】置換されていてもよいアルキルカルボニル基の例としては、アセチル基(メチルカルボニル基)、プロピオニル基、ブチリル基、*iso*-ブチリル基、バレリル基、*iso*-バレリル基、トリメチルアセチル基、ヘキサノイル基、*t*-ブチルアセチル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、2-エチルヘキサノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ラウロイル基、トリデカノイル基、テトラデカノイル基、ペンタデカノイル基、ヘキサデカノイル基、ヘプタデカノイル基、オクタデカノイル基、オレオイル基、シクロペンタンカルボニル基、シクロヘキサンカルボニル基、6-クロロヘキサノイル基、6-ブロモヘキサノイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロプロピオニル基、パーフルオロオクタノイル基、2,2,4,4,5,5,7,7,7-ノナフルオロ-3,6-ジオキサヘプタノイル基、メトキシアセチル基、3,6-ジオキサヘプタノイル基等が挙げられる。

【0029】置換されていてもよいアリールカルボニル基の例としては、ベンゾイル基、*o*-クロロベンゾイル基、*m*-クロロベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*o*-フルオロベンゾイル基、*m*-フルオロベンゾイル基、*p*-フルオロベンゾイル基、*o*-アセチルベンゾイル基、*m*-アセチルベンゾイル基、*p*-アセチルベンゾイル基、*o*-メトキシベンゾイル基、*m*-メトキシベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基、*o*-メチルベンゾイル基、*m*-メチルベンゾイル基、*p*-メチルベンゾイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、4-(トリフルオロメチル)ベンゾイル基等が挙げられる。

【0030】置換されていてもよいアルキルスルホニル

基の例としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、トリフルオロメチルスルホニル基等が挙げられる。

【0031】置換されていてもよいアリールスルホニル基の例としては、フェニルスルホニル基、4-メチルフェニルスルホニル基等が挙げられる。

【0032】同一窒素上の Y_2 と Y_3 で形成される環状のイミド基の例としては、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、フタル酸イミド等が挙げられる。

【0033】前記式(1)中、Mで表される2価の金属の例としては、Cu(II)、Zn(II)、Fe(II)、Co(II)、Ni(II)、Ru(II)、Rh(II)、Pd(II)、Pt(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ti(II)、Be(II)、Ca(II)、Ba(II)、Cd(II)、Hg(II)、Pb(II)、Sn(II)などが挙げられる。

【0034】1置換の3価金属の例としては、Al-Cl、Al-Br、Al-F、Al-I、Ga-Cl、Ga-F、Ga-I、Ga-Br、In-Cl、In-Br、In-I、In-F、Tl-Cl、Tl-Br、Tl-I、Tl-F、Al- C_6H_5 、Al- C_6H_4 (CH₃)、In- C_6H_5 、In- C_6H_4 (CH₃)、In- C_6H_5 、Mn(OH)、Mn(OC₆H₅)、Mn[OSi(CH₃)₂]、Fe-Cl、Ru-Cl等が挙げられる。

【0035】2置換の4価金属の例としては、CrCl₂、SiCl₂、SiBr₂、SiF₂、SiI₂、ZrCl₂、GeCl₂、GeBr₂、GeI₂、GeF₂、SnCl₂、SnBr₂、SnF₂、TiCl₂、TiBr₂、TiF₂、Si(OH)₂、Ge(OH)₂、Zr(OH)₂、Mn(OH)₂、Sn(OH)₂、TiR₂、CrR₂、SiR₂、SnR₂、GeR₂ [Rはアルキル基、フェニル基、ナフチル基、およびその誘導体を表す]、Si(OR')₂、Sn(OR')₂、Ge(OR')₂、*

*Ti(OR')₂、Cr(OR')₂ [R'はアルキル基、フェニル基、ナフチル基、トリアルキルシリル基、ジアルキルアルコキシシリル基およびその誘導体を表す]、Sn(SR'')₂、Ge(SR'')₂ (R''はアルキル基、フェニル基、ナフチル基、およびその誘導体を表す)などが挙げられる。

【0036】オキシ金属の例としては、VO、MnO、TiOなどが挙げられる。

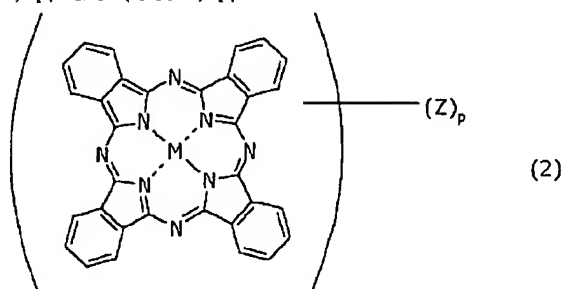
【0037】前記式(1)で表される化合物のうち好ましい化合物としては、Xが各々独立に水素原子あるいはハロゲン原子であり、R₁~R₄は各々独立に水素原子あるいは置換されていてもよいアルキル基であり、各々独立のY₁~Y₃のうち少なくとも一つが置換されていてもよいアルキルスルホニル基、置換されていてもよいアリールスルホニル基、置換されていてもよいアルキルカルボニル基あるいは置換されていてもよいアリールカルボニル基であり、21+mが6~16である化合物である。更に好ましい化合物としては、Mが2個の水素原子、Cu、AlCl、TiO又はVOである化合物である。

【0038】前記式(1)で表される化合物において、1及び/又はmの数が増すことで吸収波長は長波長化し、キセノンフラッシュランプの波長領域を幅広くカバーできるようになる。

【0039】本発明の電子写真用近赤外線吸収剤は、特開平8-225752号公報等に記載の方法で製造される。例えば、下記一般式(2)で表されるフタロシアニン化合物と下記一般式(3)で表される2-アミノチオフェノール誘導体あるいはその類縁体の少なくとも一種を反応させた後に、スルホアミド化及び/又はアミド化及び/又はイミド化反応を行って得られる。

【0040】

【化4】

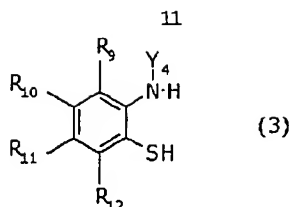


【0041】(式中、Zは各々独立にハロゲン原子、ニトロ基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいアルキルアミノ基、置換されていてもよいアリールアミノ基を表す。pは4~16の整数を表し、Zのうちの少なくとも4個はハロゲン原子

である。Mは2個の水素原子、2価の金属原子あるいは3価または4価の置換金属またはオキシ金属を表す)

【0042】

【化5】



【0043】〈式中、Y₄は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、あるいは置換されていてもよいアリール基を表し、R₉～R₁₁は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、あるいは置換されていてもよいアリールオキシ基を表す。〉

【0044】一般式(2)において、Zで表されるハロゲン原子、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアリールチオ基、置換されていてもよいアルキルアミノ基、置換されていてもよいアリールアミノ基としては、前記のものが挙げられる。

【0045】また、一般式(3)において、Y₄で表される置換されていてもよいアルキル基、あるいは置換されていてもよいアリール基、R₉～R₁₁で表される置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、あるいは置換されていてもよいアリールオキシ基としては、前記のものが挙げられる。

【0046】一般式(2)で表されるフタロシアニン化合物と、一般式(3)で表される2-アミノチオフェノール誘導体或いはその類縁体との反応は、通常の求核置換反応の条件、すなわち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水素化ナトリウム、t-ブトキシカリウム等の塩基の存在下で行うことができる。あるいは式(3)をナトリウム塩、カリウム塩、亜鉛塩として単離したものを用いれば、塩基の使用量を減らすか、全く使用しないで反応をおこなうこともできる。

【0047】この反応は、溶媒の存在下で行ってもよく、その際の溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン(DMI)、スルホラン等の極性溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶媒、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒が挙げられる。

【0048】反応条件は、通常、一般式(2)で表されるフタロシアニン化合物と塩基(フタロシアニン化合物に対して4～100倍当量)を、溶媒(フタロシアニン化合物に対して、1～1000重量倍)に溶解、あるいは懸濁させて、攪拌しながら、一般式(3)で表される2-アミノチオフェノール誘導体或いはその類縁体(フタロシアニン化合物(2)に対して、4～30倍当

12

量)を添加し、50～220℃で反応させる。式(3)で表される2-アミノチオフェノール誘導体或いはその類縁体の添加は、昇温前に行なっても、昇温途中、あるいは昇温後に行ってもよい。また、一度に添加してもよく、分割添加してもよい。さらに、2-アミノチオフェノール誘導体自身を溶媒として用い、塩基を加えた後に、フタロシアニン化合物を添加してもよい。使用する2-アミノチオフェノール誘導体或いはその類縁体は一種類でも、あるいは数種類を混在させてもよい。また、チオール類、アルコール類等の式(3)で表される2-アミノチオフェノール誘導体或いはその類縁体以外の求核試薬を同時に添加することもできる。

【0049】反応は、常圧下でも、加圧下で行ってもよく、反応促進剤として4級アンモニウム塩、クラウンエーテル等を添加することも出来る。

【0050】反応終了後、次のスルホアミド化、アミド化あるいはイミド化反応は常法によって製造される。例えば、反応混合物中にスルホアミド化試薬及び/またはアミド化試薬及び/またはイミド化試薬(フタロシアニン化合物(2)に対して1～100倍当量)を加えて引き続き反応させるか、あるいは一旦中間体である2-アミノチオフェノール誘導体が反応したフタロシアニン化合物を単離した後に、スルホアミド化、アミド化あるいはイミド化反応を行ない目的とする近赤外線吸収剤を得られる。反応終了後は、通常水あるいはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール溶液中に排出することにより、目的化合物を析出させ、濾別し、乾燥して、近赤外線吸収剤を得られる。

【0051】更に、得られた近赤外線吸収剤は、必要に応じて、カラムクロマトグラフィーにて精製することもできる。

【0052】次に、本発明の電子写真用トナーについて説明する。

【0053】本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂、前記の近赤外線吸収剤、及び着色剤から構成される。

【0054】使用する結着樹脂としては、特に限定されるものではないが、一般に使用されている高分子樹脂が使用可能であり、例えば、ポリスチレン、スチレンとアクリレートまたはメタクリレートとの共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール系樹脂、炭化水素系樹脂、石油系樹脂等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用してもよい。

【0055】近赤外線吸収剤としては、前記のものであり、添加量は、トナーのフラッシュ定着強度等によって異なるが、結着樹脂に対して、0.01～50重量%が好ましい。更に、定着強度をコントロールするため、その他の近赤外線吸収色素、例えば、アントラキノン系色素、シアニン系色素、スクアリリウム系色素、アミノウ

ム系色素、インモニウム系色素、ニッケルジチオール系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素等を添加してもよい。

【0056】着色剤としては、特に限定されるものではないが、一般に使用されている顔料や染料等であり、例えば、黒色トナーの場合はカーボンブラック、ニグロシン染料等が挙げられ、カラートナーの場合は、キノフタロン系色素、アゾ系色素、アゾメチン系色素、アントラキノ系色素、ベンジジン系色素、キナクリドン系色素、ローダミン系色素、キノイミン系色素、キサンテン系色素、フタロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素等の所望の色調の発色が得られるものが挙げられる。これらの使用量は、結着樹脂100重量部に対して、0.1～50重量部が好ましい。

【0057】更に、電子写真用トナーには、必要に応じて、電荷制御剤、流動性改質剤、熱特性、物理特性等を調整する目的で各種可塑剤、離型剤、紫外線吸収剤等を添加することもできる。

【0058】電荷制御剤として、例えば、正帯電制御剤では、四級アンモニウム塩、グアナミン誘導体、アミン変性スチレン-アクリル樹脂、ベンゾチアゾール誘導体等が挙げられ、負帯電制御剤では、アルキルサリチル酸の金属錯体、多環体サリチル酸金属塩、ジカルボン酸の金属錯体等が挙げられ、これにより電荷を調整することができる。その添加量は、樹脂の帯電性、着色剤の含有量、その他添加剤等の帯電性等の条件を考慮した上で決定するが、結着樹脂、近赤外線吸収剤及び着色剤で構成される着色トナー樹脂1重量部に対して、0.01～5重量部が好ましい。

【0059】また、流動性改質剤として、例えば、コロイダルシリカが挙げられ、その添加量は着色トナー樹脂1重量部に対して、0.01～5重量部が好ましい。また、ポリオレフィン系ワックス及び天然ワックスを併用することもできる。

【0060】トナーの製造方法は、公知の方法で行うことができる。例えば、結着樹脂、近赤外線吸収剤、及び*

*着色剤、更に必要に応じて添加される各種添加剤を、加圧用ニーダ、ロールミル、押し出し機等により熔融混練、均一分散させ、粉碎機、ジェットミル等により微粉碎し、分級機により分級して所望のトナーを得ることができる。

【0061】このようにして製造したトナーは、公知の熱ロール、圧力定着、溶剤定着、光定着等のいずれの定着方法でも用いることができるが、光定着、特にフラッシュ定着法で用いた場合に効果が大きい。本発明の電子写真用トナーは、キャリアと混合され2成分系トナーとして用いることもできる。キャリアとしては、フェライト粉末や樹脂中に微粉末磁性体を分散させたもの、キャリア表面を樹脂により被覆した樹脂コートキャリア等が挙げられる。

【0062】

【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これによりなんら制限されるものではない。なお、実施例中、「部」は重量部を示す。

【0063】実施例1

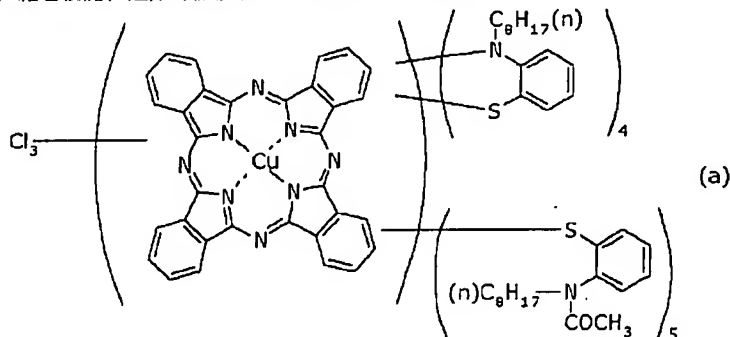
近赤外線吸収剤(a)の合成例

C. I. Pigment Green 7 10.0部、2-(n-オクチルアミノ)チオフェノール33.7部、炭酸カリウム39.2部を、ジメチルホルムアミド200部に加え、120℃で、5時間反応させた。反応混合物は、室温に冷却後、メタノール500部に排出した。析出物を吸引濾過により回収後、メタノール洗浄、水洗後、乾燥させフタロシアニン化合物26.5部を単離した。更に該フタロシアニン化合物をピリジン300部に、アセチルクロリド7.0部、を添加(室温、1時間)後、50℃で2時間反応させた。

【0064】反応混合物は氷水1000部に排出した。析出物を吸引濾過により回収後、水洗、メタノール洗浄後、乾燥させ下記式(a)の近赤外線吸収剤29.4部を得た。

【0065】

【化6】



【0066】トナーの作製方法

結着樹脂(スチレン-アクリル酸共重合体;三洋化成製、「ハイマーTB-1000F」(商品名))95

部、上記近赤外線吸収剤(a)2部、着色剤(C. I. Pigment Blue 15:1)5部をボールミルで粗粉碎し、次いでジェットミル粉碎機にて微粉碎

15

した。更に分級して1~20 μ mを選択して調製し、その10部に対しキャリア鉄(日本鉄粉製、「EFV250/400」(商品名))90部を均一に混合して青色トナーとした。

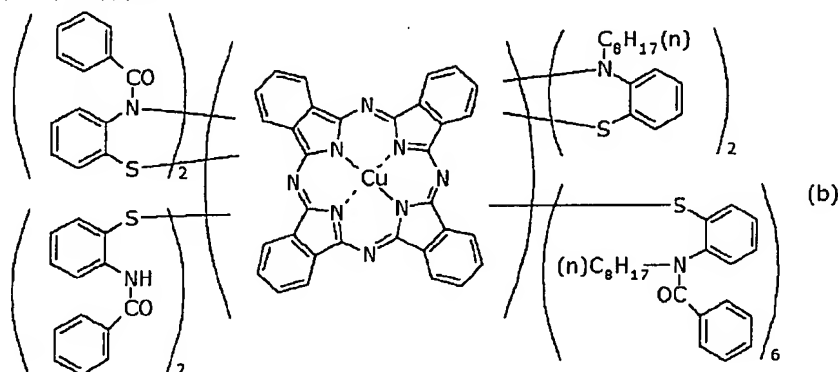
【0067】この青色トナーを市販複写機にセットし、未定着画像を記録した後、キセノンフラッシュランプを用いて、フラッシュ定着させた。これより得られた記録画像を、セロハンテープ(住友3M製、「スコッチメンディングテープ」(商品名))を用いテープ剥離後の記録画像の残存率を下記の式により算出し定着強度として評価した。その結果、残存率90%と良好な定着強度であった。

【0068】残存率(%) = (テープ剥離後の画像濃度) / (テープ剥離前の画像濃度) \times 100

(画像濃度は、マクベス濃度計「TR-924」にて測定)

【0069】実施例2

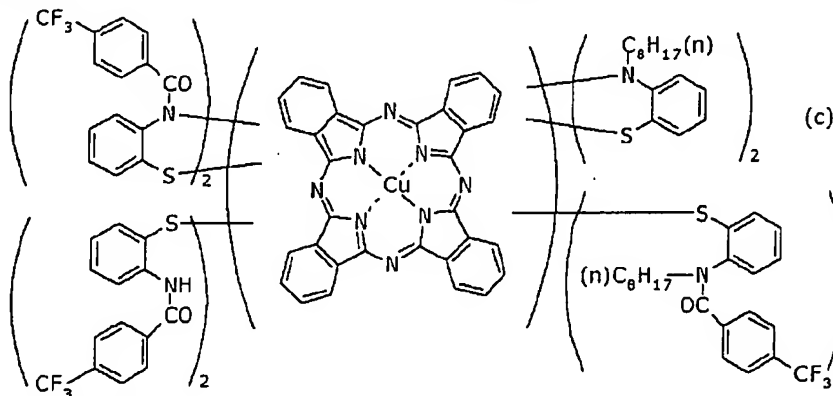
近赤外線吸収剤(b)の合成例



【0072】トナーの作製方法

実施例1のトナーの作製方法において、近赤外線吸収剤(a)を近赤外線吸収剤(b)に変えた以外は、同様に青色トナーを作製した。このように作製した青色トナーを実施例1と同様な方法により、剥離試験を行ったところ、残存率91%となり定着強度は良好であった。

【0073】実施例3



【0075】トナーの作製方法

16

* C. I. Pigment Green 7 10.0部、2-(n-オクチルアミノ)チオフェノール19.0部、2-アミノチオフェノール5.55部、炭酸カリウム39.2部を、ジメチルホルムアミド200部に加え、120℃で、10時間反応させた。反応混合物は室温に冷却後、メタノール500部に排出した。析出物を吸引濾過により回収後、メタノール洗浄、水洗後、乾燥させフタロシアニン化合物25.6部を単離した。更に該フタロシアニン化合物と4-ジメチルアミノピリジン1.0部をピリジン300部に加え、ベンゾイルクロリド13.0部を添加(室温、1時間)後、50℃で2時間反応させた。

【0070】反応混合物は氷水1000部に排出した。析出物を吸引濾過により回収後、水洗、メタノール洗浄後、乾燥させ下記式(b)の近赤外線吸収剤30.4部を得た。

【0071】

【化7】

※ 近赤外線吸収剤(c)の合成例

実施例2において、ベンゾイルクロリドに変えて、p-トリフルオロメチルベンゾイルクロリドを使用した以外は、同様に化合物を合成し、下記近赤外線吸収剤(c)を得た。

【0074】

【化8】

50 実施例1のトナーの作製方法において、近赤外線吸収剤

17

(a)を近赤外線吸収剤(c)に変えた以外は、同様に青色トナーを作製した。このように作製した青色トナーを実施例1と同様な方法により、剥離試験を行ったところ、残存率92%となり定着強度は良好であった。

【0076】実施例4

近赤外線吸収剤(d)の合成例

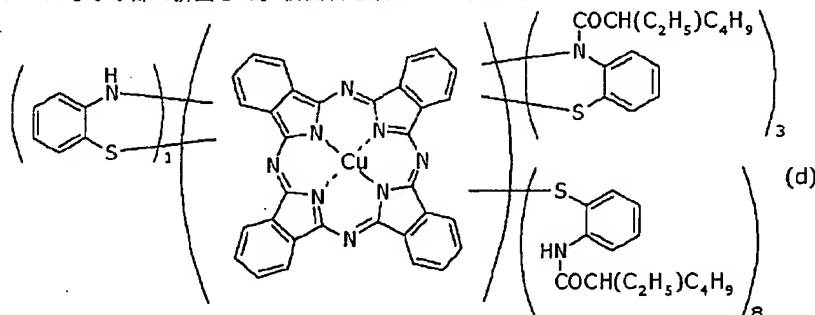
C. I. Pigment Green 7 10.0部、2-アミノチオフェノール16.7部、炭酸カリウム39.2部を、ジメチルホルムアミド200部に加え、120℃で、5時間反応させた。反応混合物は室温に冷却後、メタノール500部に排出した。析出物を吸*

18

*引濾過により回収後、メタノール洗浄、水洗後、乾燥させフタロシアニン化合物19.5部を単離した。更に該フタロシアニン化合物と4-ジメチルアミノピリジン1.0部をピリジン300部に加え、2-エチルヘキサノイルクロリド25.0部を添加(室温、1時間)後、50℃で2時間反応させた。反応混合物は氷水1000部に排出した。析出物を吸引濾過により回収後、水洗、メタノール洗浄後、乾燥させ下記式(d)の近赤外線吸収剤23.4部を得た。

【0077】

【化9】



【0078】トナーの作製方法

結着樹脂(ポリエステル樹脂;花王社製、「NE-2150」(商品名)ART-2009)1320部、上記近赤外線吸収剤(d)10部、着色剤(C. I. Pigment Yellow 81)80部、電荷調整剤(日本化薬製、「カヤチャージN-4」(商品名))20部、ワックス(三洋化成製、「ビスコール550P」(商品名))50部を熔融混練後、ボールミルで粗粉碎し、次いでジェットミル粉碎機にて微粉碎した。更に分級して1~20μmを選択して調製した。

【0079】次にフェライトキャリア(日立金属社製、「KBN-100」)を均一に混合して黄色トナーとした。このように作製した黄色トナーを実施例1と同様な方法により、剥離試験を行ったところ、残存率87%となり定着強度は良好であった。

【0080】実施例4

上記近赤外線吸収剤(c)を用いて、下記のようにトナーを作製した。

【0081】結着樹脂(エポキシ樹脂;大日本インキ工業社製、「エピクロン1191」(商品名))95部、

上記近赤外線吸収剤(c)5部、着色剤(C. I. Pigment Red 207)10部、電荷調整剤(オリエント化学工業社製、「ボントロンP-51」(商品名))1部を熔融混練後、ボールミルで粗粉碎し、次いでジェットミル粉碎機にて微粉碎した。更に分級して1~20μmを選択して調製した。次にフェライトキャリア(日立金属社製、「KBN-100」(商品名))を均一に混合して赤色トナーとした。このように作製した赤色トナーを実施例1と同様な方法により、剥離試験を行ったところ、残存率90%となり定着強度は良好であった。

【0082】実施例5~15

実施例1で示したトナー作製方法において、近赤外線吸収剤(a)に変えて、第1表に示す近赤外線吸収剤を用いた以外は同様にトナー作製し、剥離試験を行った。その結果、全ての近赤外線吸収剤を含有するトナーを用いた剥離試験において、残存率が80%以上と高く、フラッシュ定着での定着強度に優れていた。

【0083】

【表1】

第1表

実施例	構造式
5	
6	
7	

第1表(続き)

実施例	構造式
8	
9	
10	

実施例	構造式
11	
12	
13	

第1表(続き)

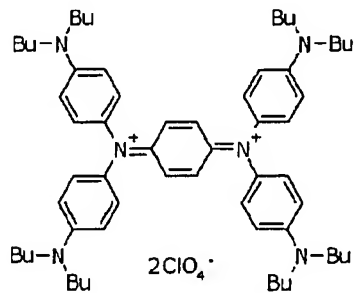
実施例	構造式
14	
15	

【0087】比較例

下記化合物(e)を用いた以外は、実施例1と同様にトナーを作製し、定着性の評価を行った。その結果、テープ剥離試験による記録画像の残存率が30%以下となり、本発明の近赤外線吸収剤を用いたトナーに比べ定着強度が悪く、定着不十分であった。

【0088】

【化10】



(e)

【0089】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナー用近赤外線吸収剤は、光エネルギーの吸収及び光エネルギー/熱エネルギー変換効率の優れた特性を有するものであり、電子写真記録方式における、特にフラッシュ定着方式に使用されるトナーに好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 清野 和浩

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

化学株式会社内

(72)発明者 大井 龍

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

化学株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA06 CA22 FB03